

Filter body and process for its manufacture.**Publication number:** EP0436124**Publication date:** 1991-07-10**Inventor:** DIEKMANN HEINRICH (DE); JACOBI FRIEDHELM (DE)**Applicant:** DIEKMANN GMBH & CO KG HEINRICH (DE)**Classification:****- international:** B01D53/64; B01D53/84; B01J20/28; C02F1/28; C02F1/62; C02F3/10; B01D53/46; B01D53/84; B01J20/28; C02F1/28; C02F1/62; C02F3/10; (IPC1-7): B01D53/34; C02F3/10**- european:** B01D53/64; B01D53/84; C02F1/28B; C02F1/62; C02F3/10**Application number:** EP19900122923 19901130**Priority number(s):** DE19904000193 19900105**Also published as:**

EP0436124 (A3)
 DE4000193 (A1)
 EP0436124 (B1)

Cited documents:

EP0209789
 DE3411228
 DE2804154
 WO8504817
 JP52140539

Report a data error here**Abstract of EP0436124**

Pollutants, in particular heavy metals, in waste waters and waste gases are produced in industrial production and in agriculture and are an increasing environmental hazard. In order to avoid long-term accumulation as a result of inadequately purified waste waters or waste gases, a filter body is proposed through which the media are passed and which is able to remove the pollutants almost completely. For this purpose, the filter body has a support body having a plurality of pore channels passing through it. Chemically and/or biologically active substances are taken up by the walls of the pore channels, which substances have at least part of their surface exposed. When iron dust is used as chemically active substance, the filter body is particularly highly suitable for separation of heavy metals present in waste waters or waste gases.

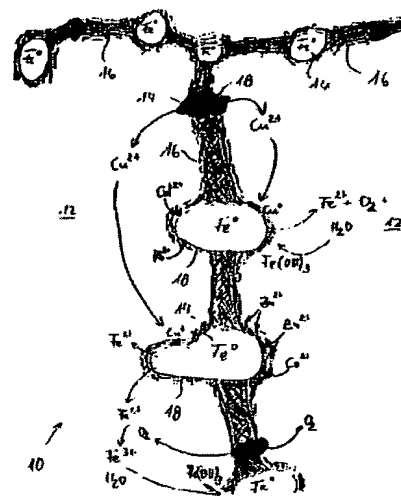


Fig. 2

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 436 124 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90122923.7

(51) Int. Cl.⁵: C02F 3/10, B01D 53/34

(22) Anmeldetag: 30.11.90

(30) Priorität: 05.01.90 DE 4000193

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.07.91 Patentblatt 91/28(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE(71) Anmelder: H. Diekmann Gmbh & Co. KG
Zum Hämeler Wald 21
W-3160 Lehrte OT Arpke(DE)(72) Erfinder: Diekmann, Heinrich
An der Tränke 1
W-3160 Lehrte OT Arpke(DE)
Erfinder: Jacobi, Friedhelm
Thüringer Strasse 57
W-3000 Hannover 1(DE)(74) Vertreter: Thömen, Uwe, Dipl.-Ing.
Patentanwalt U. Thömen Zeppelinstrasse 5
W-3000 Hannover 1(DE)

(54) Filterkörper und Verfahren zur Herstellung eines Filterkörpers.

(57) Schadstoffe in Abwässern und Abgasen, insbesondere Schwermetalle, fallen bei der industriellen Produktion sowie der Landwirtschaft an und stellen eine zunehmende Gefährdung der Umwelt dar. Um eine Langzeitanreicherung durch nur unzureichend geklärte Abwässer oder Abgase zu vermeiden wird ein Filterkörper vorgeschlagen, durch den die Medien geleitet werden und der in der Lage ist, die Schadstoffe nahezu vollständig zu entfernen.

Zu diesem Zweck besitzt der Filterkörper einen Trägerkörper mit einer Vielzahl durchgehender Porenkanäle. An den Wandungen der Porenkanäle sind chemisch und/oder biologisch aktive Substanzen angelagert, die wenigstens mit einem Teil ihrer Oberfläche freiliegen.

Bei Verwendung von Eisenstaub als chemisch aktive Substanzen eignet sich der Filterkörper besonders gut zur Abscheidung von in Abwässern oder Abgasen vorhandenen Schwermetallen.

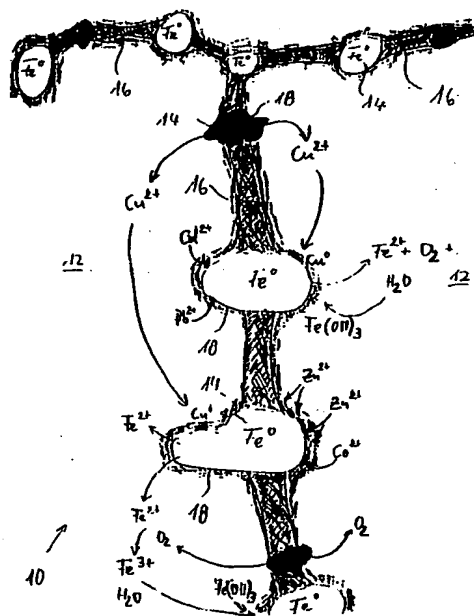


Fig. 2

EP 0 436 124 A2

FILTERKÖRPER UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES FILTERKÖRPERS

Die Erfindung betrifft einen Filterkörper nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Bei der industriellen Produktion und in der Landwirtschaft fallen Abwässer und Abluft an, die mit Schadstoffen belastet sind. Wenn diese Schadstoffe in die Umwelt gelangen, werden Umweltschäden angerichtet, die kurzfristig oder sogar auch über längere Zeit irreparabel sein können. Gelingt es nicht, das Entstehen dieser Schadstoffe zu verhindern, so muß wenigstens versucht werden, die Schadstoffe wieder aus den Medien, in denen sie enthalten sind, also dem Abwasser oder der Luft zu entfernen.

Es gibt bereits Verfahren zur Abscheidung von Schadstoffen aus Medien, also Abwasser oder Abluft, bei welchen ein chemisch und/oder biologisch aktiver Stoff dem Medium beifügt wird, der die Eigenschaft hat, die Schadstoffe an sich zu binden und auszufällen. In Kläranlagen z.B. verunreinigen die ausgefällten Stoffe den Klärschlamm. Häufig kann der Klärschlamm dann nicht mehr als Dünger benutzt werden, weil die Schadstoffkonzentration, besonders die der Schwermetalle (SM), zu hoch sind. In solchen Fällen wird der Klärschlamm verbrannt oder deponiert. Damit geht der Volkswirtschaft eine große Menge an wertvollem biologischem Dünger verloren.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Filterkörper zu schaffen, welcher eine wirksamere Ausfällung von Schadstoffen in Abwässern bewirkt und gleichzeitig einen einfachen Aufbau besitzt und damit in der Herstellung und im Gebrauch kostengünstig und einfach zu bedienen ist.

Diese Aufgabe wird bei einem Filterkörper nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 durch die im kennzeichnenden Teil angegebenen Merkmale gelöst.

Die Wirkungsweise des erfindungsgemäßen Filterkörpers beruht auf der durch die Porenkanäle erzeugten extrem großen Oberfläche, die sich als aktive Reinigungsschicht für die verunreinigten Medien darstellt. Das schadstoffbefrachtete Medium wird auf den Wegen durch die Porenkanäle in unmittelbarer Nähe an den aktiven Substanzen vorbeigeführt, so daß die Wahrscheinlichkeit einer Berührung und damit einer entsprechenden Reaktion in Form einer Adsorption an diese Substanzen sehr hoch ist.

Handelt es sich bei den aktiven Substanzen z.B. um Eisen und bei den Verunreinigungen um Ionen von Edelmetallen, so finden durch die zwangsläufig gegebene Nähe beim Vorbeiströmen Redox-Prozesse statt, die das Zustandekommen von Reaktionen begünstigt, welche zur Folge haben, daß Schwermetalle dem wässrigem Medium

durch Ausfällung und Adsorption schnell und effektiv entzogen werden.

Bei einer praktischen Ausgestaltung besteht der Trägerkörper des Filterkörpers aus Ton oder aus Gips, Quarzmehl, Glasmehl, Glas und Zuschlagstoffen, z.B. Zement und/oder Kalk.

Diese Stoffe besitzen im ausgehärteten Zustand eine sehr hohe Festigkeit, verhalten sich für die meisten Verunreinigungen in wässrigen Medien nicht chemisch neutral, sondern unterstützen durch einen leicht alkalischen pH-Wert die Ausfällung der SM und tragen somit zur Reinigung der Abwässer ihren vorgesehenen aktiven Teil bei. Außerdem sind diese Stoffe in ausreichender Menge vorhanden und sorgen deshalb bei der Herstellung als Filterkörper nicht selbst für eine unzumutbare Umweltbelastung.

Gemäß einer Weiterbildung ist der Trägerkörper aufgebläht bzw. aufgeschäumt.

Dadurch entsteht aus dem eingesetzten Material ein Stoff mit extrem großer Oberfläche bei dünnen aber dennoch stabilen Wandungen.

Besonders zweckmäßig hat sich als chemisch aktive Substanz Eisenstaub herausgestellt.

Diese Substanz besitzt den Vorteil, daß sie selbst ungiftig ist, in genügender Menge zur Verfügung steht und zudem sich chemisch sehr aktiv gegenüber den meisten Verunreinigungen, insbesondere Schwermetallen erwiesen hat.

Als besonders zweckmäßig für den Einsatz als chemisch aktive Substanz eignet sich Eisenstaub einer Korngröße von kleiner als 200 µm.

Bei dieser Korngröße lassen sich die Staubteilchen noch fest in die Wandungen des Trägerkörpers einbinden, zum anderen bekommen sie im Vergleich zu ihrem Volumen eine große Oberfläche, wenn der Verrostungsprozeß beginnt, die bei einer entsprechenden Konzentration im Trägerkörper zu einer sehr ausgedehnten reaktionsaktiven Oberfläche führt.

Eine Weiterbildung sieht vor, daß neben den eingelagerten Substanzen auch frei bewegliche chemisch aktive Substanzen, wie Kupfersalze und/oder Sauerstoff mit dem zu filternden Stoff eingebracht werden.

Diese Hilfssubstanzen haben sich als besonders wirkungsvoll im Zusammenhang mit Eisenstaub erwiesen, da sie sowohl Ausfällung wie auch Adsorption vorzugsweise der Schwermetalle durch das Eisen beschleunigen.

Bei einer großen Schwankungsbreite von Schwermetallverunreinigungen läßt sich durch die variable Zugabe der aktiven Substanzen eine noch wirksamere Steuerung (Beschleunigung) der Adsorption und Ausfällung herbeiführen.

Bei einer anderen Ausgestaltung ist vorgesehen, daß die in den Wandungen angelagerten chemisch und/oder biologisch aktiven Substanzen nährstoffarme organische Substanzen, z.B. Holz, Papier oder Stroh umfassen.

Diese Variante eignet sich besonders zur Reinigung organisch verschmutzter Abwässer, wie sie z.B. als Abwässer in der Landwirtschaft vorkommen. Hier wird die Verschmutzung überwiegend durch Gülle oder Pestizide gebildet, die zur Verschmutzung des Trinkwassers in solchen Gebieten erheblich beitragen.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung eines Filterkörpers nach dem Oberbegriff des Anspruchs 9.

Diesbezüglich liegt ihr die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren anzugeben, welches eine kostengünstige, umweltverträgliche Herstellung von hochwirksamen Filterkörpern zur Reinigung kontaminierter Medien ermöglicht.

Diese Aufgabe wird bei einem Verfahren nach dem Oberbegriff des Anspruchs 9 durch die im kennzeichnenden Teil angegebenen Merkmale gelöst.

Durch das Aufblähen des mit den chemisch und/oder biologisch aktiven Substanzen versetzten Grundstoffgemisches entsteht nach dem Aushärten ein poröser Körper, in dessen Wandungen der Porenkanäle die aktiven Substanzen fixiert sind. Dabei werden durch das Aufblähen extrem dünne Wände gebildet, so daß die aktiven Teilchen nicht eingeschlossen werden, sondern aus den Wänden herausragen. Die Oberfläche, an der die Medien vorbeistreichen müssen, wird etwa um den Faktor 3×10^4 vergrößert. Das hat den Vorteil, daß bei einem kleinen Volumen des Filterkörpers eine sehr hohe Reinigungswirkung erzielt werden kann.

Um das Aufblähen zu ermöglichen, sind technisch mehrere alternative Verfahrensschritte möglich, die aber auch miteinander kombiniert werden können. So sieht eine Alternative vor, dem Grundstoffgemisch Aluminiumpulver im Mengenanteil von vorzugsweise 0,5 % beizugeben. Eine andere Möglichkeit besteht darin, daß Grundgemisch einer Mikrowellenbestrahlung auszusetzen. Dabei findet eine über den aufzubühenden Trägerkörper gleichmäßig verteilte Erwärmung statt, die zu einer (ähnlich der Al-Variante) homogenen Porenbildung führt.

Weil das Wasser bei Zimmertemperatur auch durch Druckabsenkung zum Kochen gebracht werden kann, kann das Aufblähen auch durch Anlegen von Vakuum erfolgen.

Schließlich läßt sich die Ausbeute an Poren bei Anwendung der vorgenannten Verfahren noch durch Zugabe geringer Mengen an Wasserglas wesentlich erhöhen.

Weiterbildungen und vorteilhafte Ausgestaltungen

der Erfindung ergeben sich aus den Ansprüchen, der Beschreibung und der Zeichnung, die ein Ausführungsbeispiel veranschaulicht.

In der Zeichnung zeigen:

- 5 Fig. 1 ein Prinzipschaltbild einer Abwassereinigungsanlage mit dem erfindungsgemäßen Filterkörper,
- Fig. 2 einen Schnitt durch einen Filterkörper in extremer Vergrößerung mit Darstellung der aktiven Substanzen, und
- 10 Fig. 3 einen anderen Schnitt entsprechend Fig. 2.

Die in Fig. 1 dargestellte Reinigungsanlage umfaßt ein Sammelbecken 20 für Abwasser, eine 15 Pumpe 22, Schmutzwasserleitungen 23 und Perkolationsssäulen 24. In den Perkolationsssäulen 24 befinden sich Einsätze aus den erfindungsgemäßen Filterkörpern 26. Der Auslauf der Schmutzwasserleitung 23 hinter der letzten Perkolationsssäule mündet in einen Abwasserkanal 28.

Das verunreinigte Abwasser gelangt also z.B. von der letzten Reinigungsstufe einer bisher üblichen Kläranlage in ein Sammelbecken 20 und wird mittels der Pumpe 22 durch die Schmutzwasserleitungen 23 in die Perkolationsssäulen 24 gepumpt. 25 Hier findet nun eine Abscheidung der noch im Wasser befindlichen Verunreinigungen, insbesondere Schwermetalle statt. Das gereinigte Wasser gelangt dann in den Abwasserkanal 28. Durch 30 eine entsprechende Kaskadierung und Steuerung der Filter kann der Schwermetallgehalt soweit reduziert werden, daß nahezu Trinkwasserqualität erzielt wird.

Fig. 2 zeigt einen Querschnitt durch einen Filterkörper nach der Erfindung. Es handelt sich hierbei um eine stark vergrößerte Darstellung, die sich auf drei angeschnittene Wandungen 16, welche Porenkanäle 12 innerhalb eines Trägerkörpers 10 begrenzen, beschränkt. Innerhalb der Wandungen 16 der Porenkanäle 12 sind chemisch aktive Substanzen 14 angelagert, die mit einem Teil ihrer Oberfläche 18 freiliegen, d.h., also in den Porenkanal oder beide Porenkanäle 12 hineinragen.

Der Trägerkörper 10 besteht aus Ton mit Zuschlagstoffen, wie z.B. Zement oder Kalk, die als Bindemittel dienen. Durch Aufblähen des Trägerkörpers 10 wird die Porenstruktur erreicht, die die Oberfläche erheblich vergrößert. So entstehen aus einem cm^3 Ton mit einer Fläche von 6 cm^2 Porenkanäle 12 mit Wandungen 16 einer Fläche von größer/gleich 200 m^2 . 50

Durch das Aufblähen werden gleichzeitig die Wandungen gestreckt, so daß die Wandstärke stark vermindert wird. Dadurch wird erreicht, daß auch extrem kleine aktive Substanzen 14 so angelagert oder eingelagert werden können, daß sie noch mit einem Teil ihrer Oberfläche 18 aus der Wandung 16 vorstehen. Die Wandung 16 dient also 55

als Halterung für die aktiven Substanzen 14, soll sie jedoch nicht ummanteln.

Im vorliegenden Fall dient Eisenstaub als chemisch aktive Substanz 14, wobei die Korngröße kleiner als $10\ \mu\text{m}$ ist. Bei der Herstellung des Filterkörpers mit Eisen als aktiver Substanz 14 bildet sich auf der Oberfläche der Eisenstaubteilchen bereits eine Rostschicht. Dieser Effekt ist durchaus wünschenswert, zumal sich Schwermetalle gern an Eisenhydroxid-Oxide und Eisenoxide anlagern.

Die Wirkungsweise des Filterkörpers in der hier vorgesehenen Ausgestaltung beruht darauf, daß Schwermetalle sich gerne an Eisenoxide anlagern und mit der Zeit in deren Kristallgitter fest eingebaut werden. Sie sind dann festgelegt und können nicht wieder in die Lösung gelangen. Im Zusammenhang mit den weiteren aktiven Substanzen, also Kupfer und Sauerstoff, treten im einzelnen folgende Reaktionen auf, bis die Schwermetalle im Kristallgitter eingebunden sind.

Zunächst adsorbiert die frische Rostschicht die Schwermetalle, die im Abwasser grundsätzlich als Kationen vorliegen. Als Beispiele sind hier die Kationen von Zink (Zn), Kobalt (Co), Blei (Pb) und Cadmium (Cd) dargestellt.

Die Schwermetalle diffundieren nun in die Rostschicht hinein und werden vom Rost ummantelt.

Dieser Vorgang läßt sich durch die weiteren aktiven Substanzen, im vorliegenden Fall Kupfer, das ein edleres Metall als Eisen darstellt, beschleunigen. Das Kupfer ist hier in Form von Kupferchlorid Cl_2 beigegeben und geht durch die wässrige Lösung über in zweifach positiv geladene Kupferkationen Cu^{2+} und einfach negativ geladene Chlorid Cl^- . Die Kupferkationen entziehen dem Eisen zwei Elektronen, wobei dann Kupfer entsteht, welches sich an den Wandungen ablagert. Eisen wird dabei zum zweiwertigen Kation Fe^{2+} .

Das Eisenkation ist löslich, geht also ins Wasser über und reagiert dort mit dem gelösten Sauerstoff, der im Abwasser vorhanden ist oder demselben vorher zugesetzt worden ist.

Nach einigen weiteren chemischen Reaktionen entsteht im Endergebnis Rost, der sich dann auf dem Eisenkorn oder an anderer Stelle auf den Tonwandungen absetzt. Als aktive Schicht wird somit die gesamte Fläche der Wandungen 16 der Porenkanäle 12 ausgenutzt.

Die frische Rostschicht ist nun wiederum in der Lage, die Schwermetalle zu adsorbieren. Mit der Zeit erfolgt dann die Einlagerung der SM im Kristallgitter der Eisenoxide. Da diese Vorgänge abwechselnd ablaufen, bildet sich eine Art Sandwich-Schicht, d.h. es lagern sich auf den Wandungen 16 immer abwechselnd dünne Schichten aus Rost, Schwermetallen, Rost usw. ab. Das heißt, daß auch die SM, die noch nicht im Kristallgitter der Eisen-

oxide festgelegt sind, sehr schnell nicht mehr rücktauschbar sind, also nicht mehr in das Abwasser gelangen können. Über die Absorption im Rost hinaus werden die SM durch das zugesetzte Kupferchlorid im Zusammenwirken mit dem Eisenstaub und dem hohen pH-Wert des Trägermediums auf eine noch nicht bekannte Weise ausgefällt. Der anfallende SM-Niederschlag wird in den Poren des Granulats festgehalten.

Der beschriebene Vorgang kann nun solange ablaufen, bis der gesamte Vorrat an metallischem Eisen in der Weise aufgebraucht ist, daß er in Eisenoxid übergegangen ist.

Der Filterkörper muß nun gegen einen unverbrauchten ausgetauscht und entsorgt werden. Dabei bietet es sich an, die Schwermetalle im Recycling-Verfahren wiederzugewinnen und vom Filterkörper zu trennen und damit den Filterkörper für einen erneuten Einsatz vorzubereiten.

Da der Filterkörper einfach herzustellen und aus nahezu unbegrenzt verfügbaren Rohstoffen besteht, eignet er sich zum Einsatz bei der Abwasserreinigung auch kleinerer Gewerbebetriebe.

Ein wirtschaftlicher Anreiz kann auch dadurch geschaffen werden, daß die Abwassergebühr in Abhängigkeit der Reinigungswirkung gestaltet ist. Wird beispielsweise eine so intensive Reinigung durchgeführt, daß das Abwasser (was die SM angeht) Trinkwasserqualität erreicht hat, dann kann die Abwassergebühr auf Null reduziert werden. Das Wasser kann im Betrieb wiederverwendet werden.

Der beschriebene Filterkörper, der hier am Beispiel der Reinigung von Abwässern erläutert wurde, läßt sich auch zur Reinigung von Abgasen verwenden. Dabei können die Poren abwechselnd mit Flüssigkeit benetzt werden, um die Rostbildung zu fördern und dann wieder für den Durchtritt von Abgas freigegeben werden. Eine solche Anwendung kommt z.B. in Frage, wenn der bei der Klärung von Abwässern auftretende schwermetallhaltige Klärschlamm verbrannt wird und die dann in den Abgasen enthaltenen Schwermetalle zurückgehalten werden sollen.

45 Ansprüche

1. Filterkörper, gekennzeichnet durch einen Trägerkörper (10) mit einer Vielzahl durchgehender Porenkanäle (12) und chemisch und/oder biologisch aktiven Substanzen (14), die an den Wandungen (16) der Porenkanäle (12) ein- bzw. angelagert sind und wenigstens mit einem Teil ihrer Oberfläche (18) freiliegen.

2. Filterkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Trägerkörper (10) durch ein aufschäumbares Material gebildet ist.

3. Filterkörper nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Trägerkörper (10) aus Ton oder aus Gips, Quarzmehl, Glasmehl, Glas und Zuschlagstoffen, z.B. Zement und/oder Kalk besteht. 5
4. Filterkörper nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Trägerkörper (10) zur Porenbildung aufgebläht ist. 10
5. Filterkörper nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß die chemisch aktiven Substanzen (14) Eisenstaub enthalten, und daß die Korngröße des Eisenstaubes kleiner als 200 µm ist. 15
6. Filterkörper nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß die in die Wandungen (16) eingelagerten chemisch aktiven Substanzen (14) Kupfersalz und/oder Sauerstoff umfassen. 20
7. Filterkörper nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß neben den eingelagerten Substanzen (14) auch frei bewegliche chemisch aktive Substanzen, wie Kupfersalz und/oder Sauerstoff vorgesehen sind, die z.B. mit dem zu filternden Medium eingebracht werden. 25
30
8. Verfahren zur Herstellung eines Filterkörpers, dadurch gekennzeichnet, daß ein Grundstoffgemisch, z.B. Ton mit Zement oder Kalk mit chemisch und/oder biologisch aktiven Substanzen, z.B. Eisenstaub einer Korngröße kleiner 10 µm, versetzt wird und das ganze aufgeschäumt und gehärtet wird. 35
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß dem Grundstoffgemisch Aluminumpulver im Mengenanteil von vorzugsweise 0,5 % beigegeben wird. 40
10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch einer Mikrowellenbestrahlung zum Aufschäumen ausgesetzt wird. 45
11. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Grundgemisch unter Vakuum aufgeschäumt wird. 50
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 - 11, dadurch gekennzeichnet, daß dem Grundgemisch Wasserglas im Mengenanteil von 1 - 2 % beigegeben wird. 55

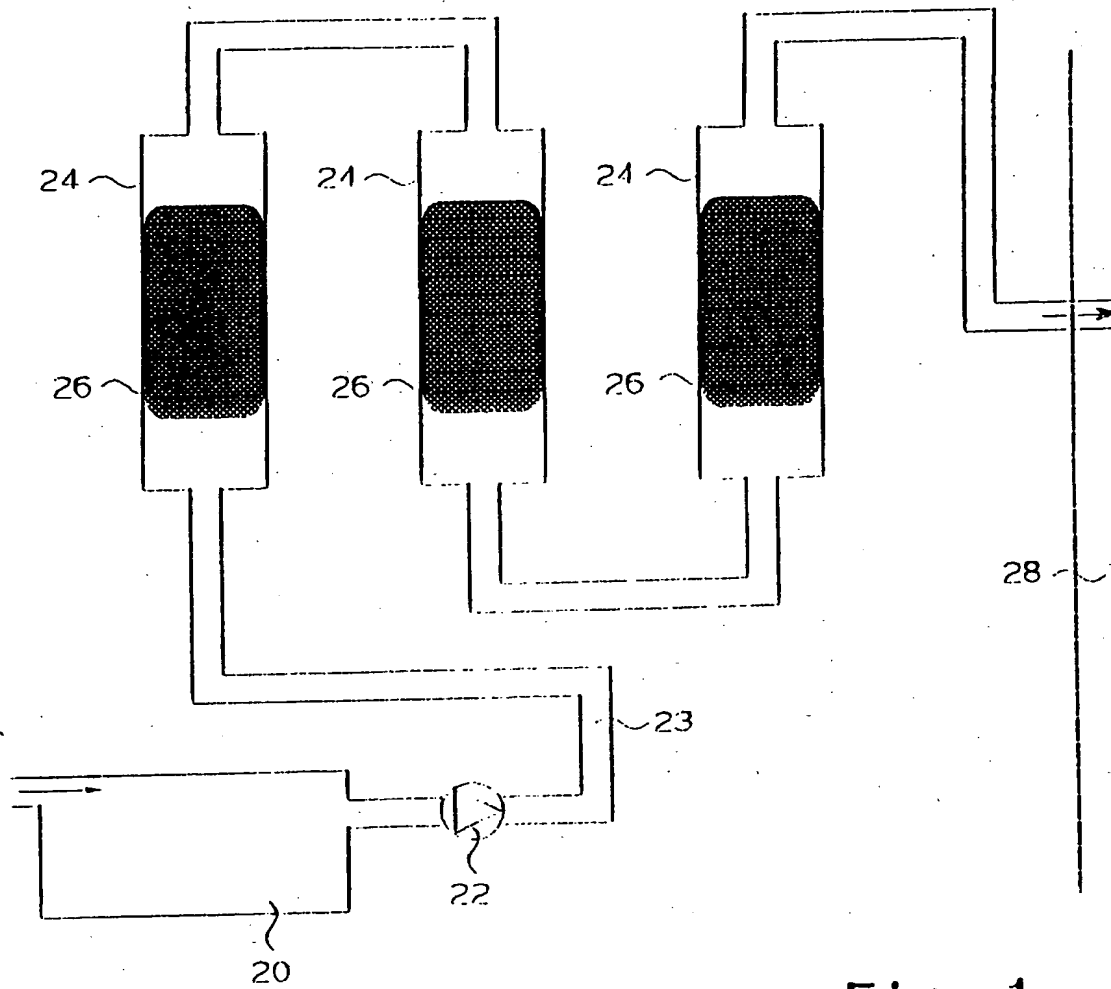


Fig. 1

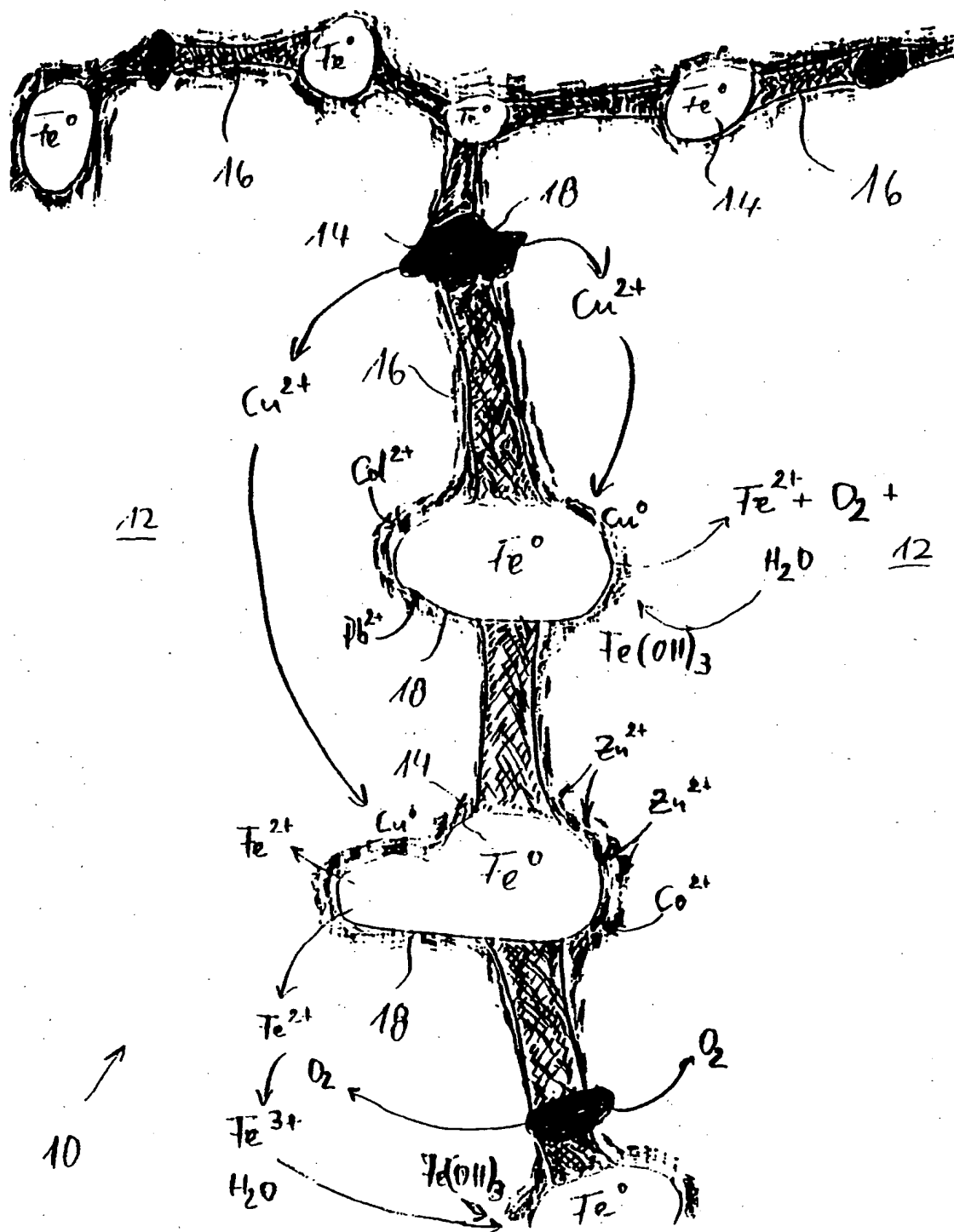


Fig. 2

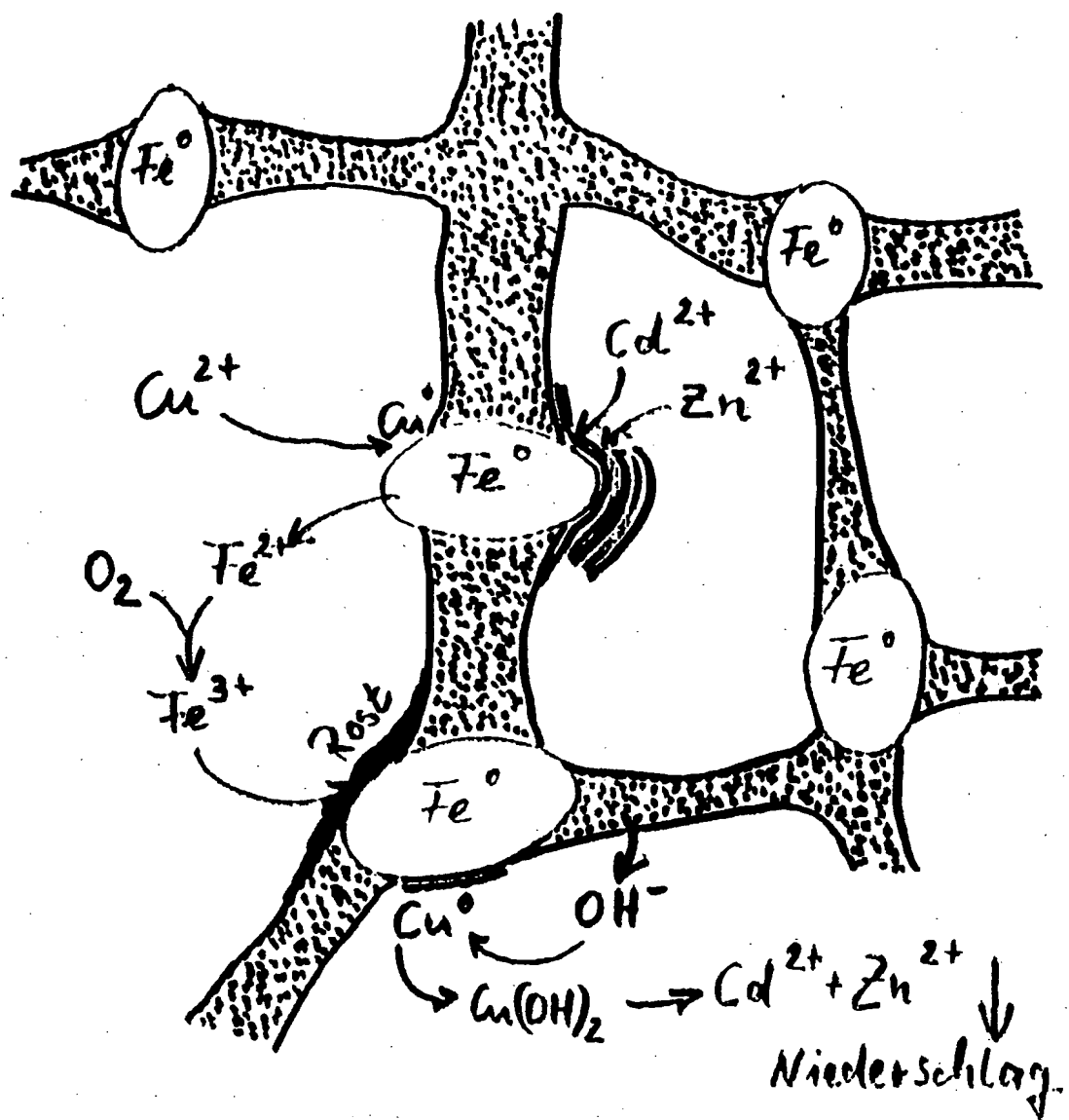


Fig. 3